



DERWENT-ACC-NO: 1978-22422A

DERWENT-WEEK: 197812

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Desulphurisation of hydrocarbon(s) - using an adsorptive carbonaceous support, carrying metals or their oxide(s), sulphide(s) or salts

PATENT-ASSIGNEE: KUNUGI Y[KUNUI]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0086567 (July 22, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 53012905 A	February 6, 1978	N/A	000	N/A
JP 79021206 B	July 28, 1979	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C10G023/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53012905A

BASIC-ABSTRACT:

Desulphurisation of hydrocarbons comprises contacting hydrocarbons contg. sulphur atom opt. mixed with those not contg. a S atom, at 300-500 degrees C in the gaseous phase, with a catalyst produced by supporting on an adsorptive carbonaceous substance >=1 metal(s) from Fe, Ca, Ni, Cr, Me, W, V, Zn and Mg or

their oxides, sulphides, salts or their mixt. The supporting amt. of catalytic metals or their cpds. is e.g. <20 wt.% of the total.

Inert gas like N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> and steam are present as diluents in the reaction system. The carbonaceous substances are e.g. activated carbon, coke and charcoal, which show outstanding hydrogen absorbing capacity from hydrocarbons in the reaction conditions. Process, based on the fact that the hydrogen thus adsorbed eliminates S atoms bound to hydrocarbons, is useful for desulphurisation of hydrocarbons.

DERWENT-CLASS: H04

CPI-CODES: H04-A01; H04-F02A; N01-B; N02; N03;

⑯日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭53—12905

⑤Int. Cl<sup>2</sup>:  
C 10 G 23/02

識別記号

⑥日本分類  
18 D 6

⑦内整理番号  
6794—46

⑧公開 昭和53年(1978)2月6日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 7 頁)

⑨炭化水素類の脱硫方法

⑩特 願 昭51—86567

⑪出 願 昭51(1976)7月22日

⑫發明者 藤元薰

東京都品川区南大井 6—18—1  
—1031

⑬發明者 功刀泰硕

東京都港区六本木 7—17—22—  
903

⑭出願人 功刀泰硕

東京都港区六本木 7—17—22—  
903

⑮代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明細書

1. 発明の名称

炭化水素類の脱硫方法

2. 特許請求の範囲

1) 吸着性を有する炭素質物質に、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、タンクスチン、バナジウム、亜鉛、マグネシウムよりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の金属あるいは該金属の酸化物、硫化物、塩またはこれらの混合物あるいは結合物を担持したものを触媒として、該触媒にイオウ原子を含有する炭化水素類単独あるいはイオウ原子を含有する炭化水素類およびイオウ原子を含有しない炭化水素類の混合物を温度300～550℃の気相下にて接触させることを特徴とする炭化水素類の脱硫方法。

2) 金属あるいは該金属の酸化物、硫化物、塩またはこれらの混合物あるいは結合物の担持量が触媒全体の20重量%以下である特許請求の範囲第1項記載の脱硫方法。

3) 金属あるいは該金属の酸化物、硫化物、塩またはこれらの混合物あるいは結合物の担持量が1～10重量%である特許請求の範囲第2項記載の脱硫方法。

4) 反応系に希釈剤として不活性ガスを存在させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の脱硫方法。

5) 不活性ガスが窒素、アルゴン、メタンおよび水蒸気のいずれか1種あるいは2種以上のガスである特許請求の範囲第4項記載の脱硫方法。

6) 反応温度が400～500℃である特許請求の範囲第1項記載の脱硫方法。

7) 反応の圧力が常圧～20気圧である特許請求の範囲第1項記載の脱硫方法。

8) 炭素質物質が活性炭、コークスあるいは木炭である特許請求の範囲第1項記載の脱硫方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は炭化水素類の脱硫方法に関し、詳しくは吸着性を有する炭素質物質に特定の金属あるいはその化合物を担持させたものを触媒として用い

て炭化水素類から引き抜かれて炭素質物質に吸着された活性水素を利用してことによつて炭化水素類自身の水素を利用して炭化水素類に結合するイオウ原子を硫化水素として除去する方法に関する。

近年、石炭の液化、殊に溶剤精製炭の製造に水素供与溶剤による水素移行反応が注目され、各所で研究が行なわれている。この水素移行反応は Pott および Broeck が 1930 年代にテトラリンとクレゾールの混合物に石炭粉末を加えて加熱すると、テトラリンの水素が石炭に移行して水素液化されることを発見したことにはじまる。この水素移行反応を利用して J. Varga らは水酸化鉄・活性炭の微粉末を触媒とし、重質アスファルトを多量に含む石油をテトラリンと一緒に加熱して軽質化すると共に脱硫を検討した ( Brennstoff-Chemie , 37 卷 , 244 頁 , 1956 年 ) 。重質炭化水素はかなり軽質化されるが、脱硫率は 50 % 程度が限度であつた。また、 G. Doyle は種々の金属の化合物及び錯体を触媒とし、テトラリンを水素供与溶剤として用いることによつて種々のイオウ化合

物の脱硫の研究を行なつた ( アメリカ化学会 , Preprint , 1 卷 , 165 頁 , 1976 年 ) 。しかしながら、この方法ではテトラリンは脱硫後ナフタリンに変わり、このナフタリンを水素ガスで水素化してテトラリンに戻して再使用するので、高価な水素ガスを消費する点では現行の水素化脱硫と何ら変わることはない。

本発明者らは多年にわたり炭素質材料が炭化水素類から水素を引き抜く作用について研究を行なつた。

この過程において本発明者らは①活性炭が炭化水素類からの脱水素能力が特に強いこと、②水素を引き抜かれる炭化水素類の構造はパラフィン、ナフテンのいずれでも差支えないと、③炭化水素類から引き抜かれる水素は水素原子として炭素質材料に吸着されること、④吸着量が飽和値に達すると脱水素能力が急速におとろえること、⑤この脱水素能力の低下防止には吸着している水素原子を除去すればよいこと、⑥除去方法の一つとして吸着水素原子に水素受容体を接触させることな

どは極めて有効であり、たとえば酸素を接触させて水として除去するとか、エチレンのようなオレフィンを接触させてエタンとして除去すれば脱水素能力は大巾に向上することなどの諸事実を明らかにした。

ここにおいてさらに本発明者らは、水素化され易い物質または水素化分解を受け易い物質と活性炭上の吸着水素原子との反応について研究を積み重ねた結果、①炭素 - 炭素間の不饱和結合は容易にこの水素原子により水素化されること、②炭素 - 炭素間の単結合は水素化分解を受けて切断されること、③炭素 - 酸素結合または炭素 - イオウ結合は炭素 - 炭素間の単結合より切断が容易なことがわかり、炭素 - 炭素間の単結合の切断を抑えながら炭素 - イオウ結合を切断しうることを見出した。例えはエチルメルカプタンを活性炭に吸着した水素原子に接触させるとエタンと硫化水素に分解されるのである。以下に上記事実を裏付ける実験例を示す。

#### 実験例 1

活性炭を充填したガラス製反応管にエチルメルカプタンを窒素または水素ガスと共に常圧 , 450 °C で流し、水素供与体としてのメチルシクロヘキサンの影響を見た。ただし、原料ガスの組成はメチルシクロヘキサンが不存在の場合は、エチルメルカプタン : 共存ガス = 1 : 5 ( モル比 ) であり、またメチルシクロヘキサンが存在する場合は、エチルメルカプタン : メチルシクロヘキサン : 共存ガス = 1 : 1 : 4 ( モル比 ) である。

実験番号	共存ガスの種類	メチルシクロヘキサンの存在	硫化水素の収率 (%)
1	窒素	なし	59
2	窒素	あり	90
3	水素	なし	77
4	水素	あり	50

実験番号 1 では生成物はエチレンと硫化水素で、この硫化水素はエチルメルカプタンの熱分解によつて生成したものである。実験番号 2 の生成物はエ

実験番号	イオウ化合物	メチルシクロヘキサンの存在	硫化水素の収率(%)
5	エチルメルカプタン	あり	97
6	チオフエン	なし	0
7	チオフエン	あり	38

本発明者らは上記実験を積み重ね十分な検討を行なつた末、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、吸着性を有する炭素質物質に、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、タンクステン、バナジウム、亜鉛、マグネシウムよりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の金属あるいは該金属の酸化物、硫化物、塩またはこれらの混合物あるいは結合物を担持したものを触媒とし、該触媒にイオウ原子を含有する炭化水素類単独あるいはイオウ原子を含有する炭化水素類およびイオウ原子を含有しない炭化水素類の混合物を温度300～550℃の気相下にて接触させることを特徴とする炭化水素類の脱硫方法を提供するものである。

本発明の対象となる炭化水素類は、イオウ原子

タンと硫化水素で、メチルシクロヘキサンは水素を供給した分だけトルエンに変つてゐる。実験番号3の生成物は硫化水素の他はエチレンとエタンで、その生成割合は72:28である。実験番号4の生成物は硫化水素の他はエタンとトルエンであり、水素ガスによるエタンの生成はなく、共存ガスとしての水素はむしろこの水素化分解反応を妨害する傾向が認められる。

#### 実験例2

本発明者らは上記反応の成績を向上させるために、活性炭にモリブデンの微細粒子を担持して水素化分解を行なつたところ、脱硫率が著しく向上することが判明した。

実験例1と同じ条件でエチルメルカプタンおよびチオフエンをモリブデン-活性炭触媒上に通して反応を行なつた。ただし、モリブデンの担持量は活性炭に対して3.5重量%，イオウ化合物（エチルメルカプタンまたはチオフエン）：メチルシクロヘキサン：塩素=1:2:3（モル比）である。結果は次の如くであつた。

を含む石油類のうちナフサ乃至減圧軽油留分のような留出油で沸点550℃以下のものである。

本発明においてイオウ原子を含有する炭化水素類とは炭化水素あるいはその誘導体にイオウ原子が結合して有機イオウ化合物となつてゐるもので、通常の石油に含まれているメルカプタン構造、モノサルファトイド構造、ジサルファトイド構造、チオフエン構造などを持つもののうち沸点550℃以下以下のものを指称する。

一方、イオウ原子を含有しない炭化水素類は本発明においては水素供与体として作用するものであり、通常は沸点550℃以下の炭化水素あるいはその誘導体で、バラフィン構造またはナフテン構造あるいは芳香族構造を有し、さらには二重結合、あるいは塩素、酸素などが結合した炭化水素誘導体であつてもよい。

本発明において水素供与体として作用する炭化水素類は、上記のイオウ原子を含有しない炭化水素類に限定されず、炭素質物質により水素を引き抜かれうるバラフィン構造、ナフテン構造、芳香

族構造を有するものであればイオウ原子を含有する炭化水素類であつても差支えない。従つて、本発明において原料としてイオウ原子を含有する炭化水素類を単独で用いた場合には、同一分子から引き抜いた水素原子で同じ分子中のイオウ原子を硫化水素として除去することも可能である。

本発明で用いられる炭素質物質は水素原子を吸着する性質を有するとともに後述する金属等の物質の担体でもあり、例えば重質油、石炭、木材などから製造したものが一般に使われる。炭素質物質の表面積は特に限定はないが、活性炭のように表面積の大きなものが有効である。さらに、炭素質物質に灰分、重金属の他、酸素、窒素、イオウなどのヘテロ原子が含まれているものでも差支えない。炭素質物質の水素と炭素の原子比についても特別の制限はなく、固体の状態を反応温度で維持できるものであればよい。また、活性アルミナ、シリカゲルなどの通常の担体と炭素質物質との混合物あるいは結合物を利用することもできる。

次に、本発明において上記炭素質物質に担持す

る物質は反応を促進する作用を有するものであり、イオウ原子と親和力を有する金属あるいはその酸化物、硫化物、塩の微細粒子が好適である。しかし、イオウ原子と余りに強固かつ安定な結合を形成し、水素原子が接近しても硫化水素をつくりないものでは本発明の目的に適さない。水素原子によつてイオウを完全に放出するか、あるいは低原子価の硫化物になるものであることが好ましい。このような反応促進作用を示す物質としては、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、タンクステン、バナジウム、亜鉛、マグネシウムなどの金属あるいはこれらの酸化物、硫化物、塩などを単独でまたは2種以上を混合あるいは結合したものを挙げることができる。これらの具体例を示せば、鉄では還元鉄、酸化鉄(I), 硫化鉄(II), 塩化鉄(II)、モリブデンでは金属モリブデン、酸化モリブデン(VI), 硫化モリブデン(VI)、モリブデン酸アンモニウム、バナジウムでは金属バナジウム、酸化バナジウム(VI), 硫化バナジウム(VI), バナジン酸アンモニウム、亜鉛では金属亜鉛、硫化亜鉛、炭酸

亜鉛などがあげられ、また2種以上の結合物としては酸化コバルトモリブデン、酸化ニッケルマグネシアなどがある。

本発明では、これらの反応促進作用を示す物質を前記炭素質物質に担持したものを使として用いるが、この際の反応促進作用を示す物質の担持量は触媒全体の20重量%以下、好ましくは1～10重量%とする。20重量%を超えると炭化水素類から水素を引き抜く炭素質物質の作用が低下するのみならず、炭素質物質上の吸着水素原子を活性の低い水素分子として気相中に放出する割合が多くなり脱硫活性が低下し好ましくない。

本発明において水素供与体、水素受容体以外の不活性物質、例えば水蒸気、窒素などを反応系に存在せしめることができ。このような不活性物質を存在せしめることにより、原料物質たる炭化水素類の濃度を希釈し、触媒上に炭素析出が生ずるのを有效地に防止することができる。また、水素ガスを適量反応系に共存させると、炭素質物質上に吸着されている水素原子が水素受容体と反応せ

ずして水素分子となつて気相中に放出されることを防ぐ作用があるので水素原子の移行反応の能率を向上させるためには有利である。しかし、あまり多量の水素を導入すると、むしろ反応性が低下し好ましくない。ナフサなどの軽質の石油留分を原料として反応させる場合には、窒素などの不活性ガスで希釈する必要はないが、触媒を被毒するカーポン等を折出しやすい石油留分を原料とする場合には、水素、窒素、水蒸気等のガスを存在せしめることが好ましい。

本発明における反応温度は300～550℃の間どすることが必要であり、好ましくは400～500℃とする。300℃以下では反応がほとんど進行せず、一方550℃以上では炭化水素類の熱分解が激しすぎて好ましくない。

本発明において、脱硫すべきイオウ原子を含有する炭化水素類と水素供与体としてのイオウ原子を含有しない炭化水素類との配合割合は特に制限はなく、イオウ原子を含む炭化水素類の水素化分解に必要な水素原子を供給できるように水素供与

体の量を調節すれば足りる。なお、沸点550℃以下の通常の石油留分のイオウ含有量を当該留分から引き抜かれる水素原子の量と比較すると後者は一般に脱硫に必要な水素量より多いので、通常の石油留分をそのまま使用することができる。

本発明において、チオフエン類のような脱硫にくいイオウ原子を含有する炭化水素類について水素移行反応を円滑に行なわせるために分子状水素を反応系内に共存させておくことが有効である。分子状水素の圧力としては常圧乃至10気圧が好ましい。従来の水素ガスによる脱硫法では70気圧以上必要であることと比較して本発明は極めて低圧下で行なうことができる。本発明において共存せしめる分子状水素は、炭素質物質上に吸着されている水素原子が結合して水素分子になることを抑制することにあり、それ自身で脱硫を行なうものではない。それ故、水素原子が水素分子になるのを防ぐに足る分子状水素を原料ガスに混合すればよいのであつて高圧水素とする必要はなく、むしろ高圧水素とすると反応性は低下する。

本発明における反応時の圧力は50気圧以下が使われ、好ましくは20気圧以下とする。例えば10気圧で反応を行なう場合には、共存ガスが水素ガスのみであつてもよいし、また例えば水素を2気圧、それに他の不活性ガス、例えば窒素ガスを加えて全圧を10気圧としてもよい。

なお、本発明の方法に使用する反応器は、固定床が好適であるが移動床、流動床を用いることもできる。

以上の如く、本発明の方法がG.Doylらの水素供与溶剤法と本質的に異なる点は、水素供与溶剤法がテトラリン等から加熱により放出される活性水素によって脱硫するのに對し、本発明の方法は脱水素剤として炭素質物質を用いて該炭素質物質に吸着される原子状水素により脱硫することである。従つて、本発明においてはテトラリン等の部分水素化芳香族はもちろん、ナフテン、パラフィン、オレフィンなどの化合物をも水素供与剤として利用することができる。しかも、結果的には炭化水素類自身のもつ水素で脱硫することとなる。

それ故、本発明の方法は外部から水素ガスを供給する必要がないので経済的に極めて有利な方法であり、しかも脱硫速度並びに脱硫効果のすぐれたものとして工業上極めて価値の大きいものである。

次に、本発明の方法を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

モリブデン酸アンモニウムの所定量を30mlのイオン交換水に溶解し、これに150℃で3時間真空脱氣した活性炭（木炭原料、水蒸気付活、表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、20~40メッシュ）5ダを投入し、50~90mmHgの減圧下に30分間よく攪拌して活性炭に付着しているガスを放出させた後、一昼夜放置した。続いて、湯浴上で蒸発乾涸し、150℃で3時間減圧下に脱氣して、モリブデン酸アンモニウムの担持量がモリブデン金属が5.2重量%である触媒を調製した。

次いで、内径14mmの耐熱ガラス製反応管に上記触媒5ダを装填し、エチルメルカプタン：メチルシクロヘキサン：窒素=1:1:5（モル比）

なる混合ガスを常圧下、400℃で流した。反応は約1.5時間で定常状態に達した。定常状態における反応成績はエチルメルカプタンから硫化水素の収率99.8%，メチルシクロヘキサンからトルエンの収率は41.3%であつた。

#### 実施例2

タンクステン酸アンモニウムの所定量を50mlの蒸留水に溶解し、石炭系活性炭（表面積840 $\text{m}^2/\text{g}$ 、灰分16.3%，15~35メッシュ）10ダを投入し、加熱して20分間煮沸した。次に、50℃にて1規定の硝酸を加えて弱酸性とした後、よく水で洗浄した。さらに、130℃で24時間乾燥して三酸化タンクステンの担持量がタンクステン金属が2.8重量%である活性炭触媒を得た。

次いで、実施例1と同じ反応管に上記触媒7ダを装填し、チオフェン：2-メチルベンタン：水素：アルゴン=1:4:1:3（モル比）なる混合ガスを常圧下、500℃で流した。反応は2時間で定常状態に達した。定常時の反応成績はチオフェンから硫化水素の収率62.1%，2-メチル

ベンタンの転化率は58.2%で、そのうち7.7%は2-メチルベンテンに、また2.3%は熱分解物になつた。なお、チオフェンからは硫化水素のほかにヨーブタン、2-ブテン、ブタジエンが得られた。

#### 実施例3

硫酸クロム（CrB）を石油ビッチ系球状活性炭（表面積930 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径0.6mm）に担持したもの（金属クロムの担持量3.4重量%）を触媒とし、実施例1と同じ反応管に上記触媒7ダを装填し、4-シクロヘキシルブチルメルカプタン：メタン=1:1.5（モル比）なる混合ガスを常圧下380℃で流した。その結果、硫化水素の収率は97.3%であり、4-シクロヘキシルブチルメルカプタンは4-フェニルブタンになつた。なお、希釈剤として加えたメタンは全く変化しなかつた。

#### 実施例4~6

石炭系活性炭（実施例2と同じもの）、褐炭系コークスの表面を酸化したもの（700℃で10分間表面を空気で酸化したもの、表面積240 $\text{m}^2/\text{g}$

／タ），木炭粉末（10～40メッシュ）にそれぞれ鉄：コバルト：ニッケルの微細粒子を担持したもの（担持量は金属としていすれも17重量%）を触媒とし、ベンゾチオフエン：シクロヘキサン：水蒸気=1：1.5：7（モル比）なる混合ガスを430℃、常圧下にて実施例2と同じ方法で上記触媒上を通した。その結果、反応成績は次のとおりであつた。なおベンゾチオフエンからはエチルベンゼンが、またシクロヘキサンからはベンゼンが得られた。

実施例	金 屬	炭素質物質	硫化水素の 収率(%)	ベンゼンの 収率(%)
4	鉄	石炭系活性炭	47.7	37.9
5	コバルト	褐炭系コークス	21.6	18.7
6	ニッケル	木 炭	28.7	25.7

#### 実施例7，8

通常の水素化脱硫用触媒と同じ操作にて、コバルト-モリブデン-活性炭（組成はコバルト：モリブデン：活性炭=1.4：7.2：91.4（重量%））

なる触媒、およびニッケル-コバルト-モリブデン-活性炭（組成はニッケル：コバルト：モリブデン：活性炭=0.5：0.9：6.5：92.1（重量%））なる触媒を調製した。ここで用いた活性炭は実施例1と同じものであつた。

次に、この触媒10gを内径16mmのステンレス製反応管に装填し、ジエチルモノサルファイド、炭化水素（デカリンまたはn-ヘプタン）および窒素よりなる原料ガスを10気圧、370℃にて通したところ、次のとき結果が得られた。なお、デカリンからはナフタリンが得られ、またn-ヘプタンについては転化したn-ヘプタンの61%がn-ヘプテン異性体混合物、34%がトルエン、残りは分解物であつた。

実施例	触 媒	炭化水素 モノサルフ アイド	原料ガス組成 (モル比)		炭化水 素の転 化率(%)
			ジエチル モノサル フアイド	炭化水 素(%)	
7	C <sub>n</sub> -M <sub>n</sub> -活性炭	デカリン	1 : 1 : 8	98.6	43.7
8	Ni-C <sub>n</sub> -M <sub>n</sub> -活性炭	n-ヘプタン	1 : 2 : 8	96.5	64.1

#### 実施例9～11

五酸化バナジウム、亜鉛、マグネシウムをそれぞれ常法により実施例1と同じ活性炭に担持させて触媒を調製した。担持量は五酸化バナジウムが2.3重量%であり、亜鉛、マグネシウムはそれぞれ1.5重量%である。

次に、上記触媒に、ジエチルジサルファイド：シクロヘキサン：窒素=1：1.5：8（モル比）なる原料ガスを実施例1と同じ方法にて反応させたところ次の如き結果が得られた。なお、ジエチルジサルファイドからは硫化水素とエタンが、またシクロヘキサンからはベンゼンが生成した。

実施例	触 媒	硫化水素の 収率(%)	シクロヘキサン の転化率(%)
9	五酸化バナジウム-活性炭	97.9	65.3
10	亜鉛-活性炭	99.5	66.7
11	マグネシウム-活性炭	99.1	66.2

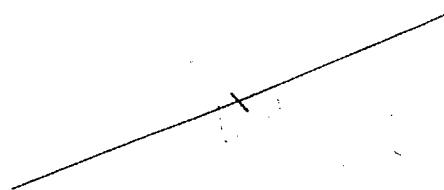
#### 実施例12，13

実施例1で調製したモリブデン-活性炭触媒

10gを、内径20mmの耐熱ガラス製反応管に装填し、沸点180～260℃、比重0.796、硫黄分0.21%なる灯油あるいは沸点210～355℃、比重0.847、硫黄分1.26%なる軽油を気化し、常圧、400℃で触媒上を流した。結果を下記に示す。

実施例	試料油	生成液状油 の収率(重量%)	生成油中の 硫黄分(重量%)
12	灯油	97.1	0.008
13	軽油	96.7	0.253

最後に、上記実施例1～13の実験条件を整理して下表に示す。



実施例	触媒	水素供与体	水素受容体	温度(℃)	希釈ガス	圧力
1	モリブデン酸アンモニウム -活性炭	メチルシクロヘキサン	エチルメルカプタン	400	窒素	常圧
2	三酸化タンクステン-活性炭	2-メチルベンタン	チオエエン	500	アルゴン	"
3	硫酸クロム-活性炭	1-シクロヘキシル ブチルメルカプタン	同 左	380	メタン	"
4	鉄-石炭系活性炭	シクロヘキサン	ベンゾチオエエン	430	水蒸気	"
5	コバルト-コークス	シクロヘキサン	ベンゾチオエエン	"	"	"
6	ニッケル-木炭	シクロヘキサン	ベンゾチオエエン	"	"	"
7	コバルト-モリブデン -活性炭	デカリニ	ジエチルモノサルファイド	370	窒素	10気圧
8	ニッケル-コバルト-モリ ブデン-活性炭	ローヘブタン	ジエチルモノサルファイド	"	"	"
9	五酸化バナジウム-活性炭	シクロヘキサン	ジエチルジサルファイド	400	"	常圧
10	亜鉛-活性炭	シクロヘキサン	ジエチルジサルファイド	"	"	"
11	マグネシウム-活性炭	シクロヘキサン	ジエチルジサルファイド	"	"	"
12	モリブデン-活性炭	灯油	同 左	"	-	"
13	モリブデン-活性炭	軽油	同 左	"	-	"